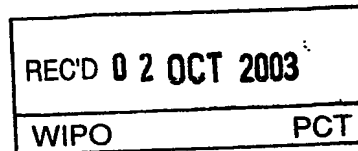


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO 3/08258

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 33 700.4

Anmeldetag: 24. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE

Bezeichnung: Mindestens zweistufiges Verfahren zur
Herstellung von Propylenpolymerisat-
Zusammensetzungen

IPC: C 08 F, C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

Mindestens zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei man zunächst in einer ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein mindestens 85 Gew.-% Propylen enthaltendes Propylencopolymerisat aus Propylen und von Propylen verschiedenen C₂-C₁₀-1-Alkenen polymerisiert und dann in einer zweiten Stufe ein mindestens 90 Gew.-% Ethylen enthaltendes Ethylenpolymerisat, bei dessen Herstellung als Comonomere Propylen sowie weitere C₄-C₁₀-1-Alkene zum Einsatz kommen können, hinzupolymerisiert, wobei der Anteil des Ethylenpolymerisats an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung von 10 bis 50 Gew.-% beträgt und die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine Schmelze-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg, von 2 bis 50 g/10 min aufweist.

15

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen erhältlich nach solchen Verfahren, die Verwendung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern und Folien, Fasern oder Formkörper erhältlich aus den Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen.

20

Zur Verbesserung der Zähigkeit von Propylenpolymerisaten und insbesondere zur Verbesserung der Zähigkeit im Temperaturbereich unterhalb von 0°C ist es üblich, Propylenpolymerisaten nicht oder nur wenig kristalline Polymere wie Ethylen-Propylen-Copolymerisate zur Zähmodifizierung zuzugeben. Hierbei hat es sich als am wirtschaftlichsten herausgestellt, wenn die zähmodifizierten Propylenpolymerisate direkt in einem mehrstufigen Polymerisationsprozeß hergestellt werden. Solche Produkte werden als Propylen-Impactcopolymerisate, als mehrphasige Propylencopolymerisate, als heterophasige Propylencopolymerisate oder als Propylen-Blockcopolymerisate bezeichnet. Üblicherweise bildet das weniger weiche Propylenpolymerisat, das auch normalerweise den größeren Gewichtsanteil an der Polymerzusammensetzung besitzt, eine räumlich zusammenhängende Phase aus, die als Matrix bezeichnet wird.

25

30

Generell gilt für entsprechende zähmodifizierte Polypropylene, daß eine Verbesserung der Zähigkeit mit einer Verringerung der Steifigkeit verbunden ist, so daß ein Kompromiß zwischen beiden Eigenschaften gewählt werden muß, das sogenannte Steifigkeits-/Zähigkeitsverhältnis. Gegenüber Propylenhomopolymerisaten weisen die Propylen-Impactcopolymerisate jedoch den Nachteil auf, daß die Wärmeformbeständigkeit und die Erweichungstemperatur abgesenkt sind, was Einschränkung für bestimmte Anwendungen mit sich bringt. Dies ist auf die Gegenwart des als Zähmodifiers dienenden Ethylen-Propylen-Copolymerisats zurückzuführen.

35

40

Polypropylen-Impactcopolymerisate sind opake Werkstoffe und können für Anwendungen, die transparente oder transluzente Materialien benötigen, nicht zum Einsatz kommen. Im Gegensatz dazu sind Copolymerisate des Propylens mit α -Olefinen transparent, wobei in der Regel C_2 - C_{10} -1-Alkene, üblicherweise in Mengen von ca. 1 bis 10 Gew.-%, als α -Olefine verwendet werden.

- 5 Allerdings ist hiermit eine deutliche Reduzierung der Steifigkeit verbunden. Trotzdem ist auch bei solchen Copolymerisaten eine drastische Abnahme der Zähigkeit bei Temperaturen unterhalb von 0°C zu verzeichnen. Durch Zumischen von Zähmodifiern ist es möglich, die Tieftemperaturzähigkeit zu verbessern ohne die Transparenz wesentlich zu verschlechtern, allerdings muß man dann eine weitere Abnahme der Steifigkeit in Kauf nehmen.

10

Zur Herstellung von Propylenpolymerisaten mit veränderten Eigenschaften gibt es auch Ansätze, anstatt völlig oder vorwiegend amorpher Ethylen-Propylen-Copolymerisate Polyethylene zuzumischen. EP-A 918 068 nennt Blends aus Polypropylen und fein verteiltem Polyethylen für die Herstellung steifer und transparenter Folien. Der Gehalt an Polyethylen überschreitet jedoch

15

10 Gew.-% nicht. EP-A 976 785 beschreibt eine Mischung unter Verwendung von hochmolekularem Polyethylen, welches in einem Präpolymerisationsschritt entsteht und neben Homopolypropylen und einem Ethylen-Propylen-Copolymerisat eingemischt wird. Vorteile sind hohe Schmelzfestigkeit, Transparenz und Weißbruchverhalten.

20

US-A 4 734 459 beschreibt Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen mit einer hohen Tieftemperaturschlagzähigkeit und einem guten Weißbruchverhalten. Die Zusammensetzungen werden in einem zweistufigen Polymerisationsverfahren erhalten, bei dem zunächst ein Polypropylen mit einem Isotaktizitätsindex > 90 polymerisiert wird und dann ein Ethylen-1-Buten-Copolymer hinzupolymerisiert wird, das von 50 bis 95 Gew.-% Ethylen enthält. Solche Propylenpolymerisat-

25

Zusammensetzungen zeigen ein besseres Weißbruchverhalten und eine höher Steifigkeit als vergleichsweise hergestellte Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, bei denen in der zweiten Stufe Ethylen-Propylen-Copolymerisate hinzupolymerisiert wurden, die von 57 bis 88 Gew.-% Ethylen enthielten.

30

EP-A 603 723 beschreibt Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen enthaltend von 70 bis 98 Gew.-% eines Propylenhomopolymerisats oder eine Propylencopolymerisats mit von 0,5 bis 10 Gew.-% Comonomeren und von 2 bis 30 Gew.-% eines elastomeren Ethylencopolymerisats mit einem oder mehreren C_4 - C_{10} - α -Olefinen, enthaltend von 60 bis 85 Gew.-% Ethylen.

35

WO 01/19915 offenbart Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen enthaltend von 60 bis 95 Gew.-% eines Propylenhomopolymerisats oder eine Propylencopolymerisats mit bis 15 Gew.-% Comonomeren, wobei dieses Polymerisat aus zwei Fraktionen mit unterschiedlichen Schmelze-Fließraten zusammengesetzt ist, und von 5 bis 40 Gew.-% eines Ethylencopolymerisats mit einem oder mehreren C_4 - C_{10} - α -Olefinen, enthaltend von 10 bis 40 Gew.-% des Comonomeren. Nachteilig bei diesen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen ist, daß es erforderlich

40

ist, bei der Polymerisation in der zweiten Stufe zwei von Propylen unterschiedliche Monomere einzusetzen, was den Herstellprozeß insgesamt weniger wirtschaftlich gestaltet.

5 Aufgabe der Erfindung war es daher, Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen bereitzustellen, die sich wirtschaftlich herstellen lassen, für die Herstellung von Formteilen, insbesondere im Spritzguß oder durch Blasformen, geeignet sind und eine gute Tieftemperaturzähigkeit bei verbesserter Steifigkeit aufweisen. Im Falle von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, die eine Propylencopolymerisatmatrix aufweisen, sollte zusätzlich eine hohe Transparenz erreicht werden. Darüber hinaus sollten gute thermomechanische Eigenschaften wie eine hohe Wärmeformbeständigkeit oder eine hohe Erweichungstemperatur sowie eine geringe Neigung zu Weißbruch
10 erzielt werden.

Demgemäß wurden Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen in einem mindestens zweistufigen Verfahren gefunden, wobei man zunächst
15

in einer ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein mindestens 85 Gew.-% Propylen enthaltendes Propylencopolymerisat aus Propylen und von Propylen verschiedenen C_2 - C_{10} -1-Alkenen polymerisiert und dann

20 in einer zweiten Stufe ein mindestens 90 Gew.-% Ethylen enthaltendes Ethylenpolymerisat, bei dessen Herstellung als Comonomere Propylen sowie weitere C_4 - C_{10} -1-Alkenen zum Einsatz kommen können, hinzupolymerisiert,

wobei der Anteil des Ethylenpolymerisats an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung von 10 bis 50 Gew.-% beträgt und die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine Schmelze-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg, von 2 bis 50 g/10 min aufweist.
25

Weiterhin wurden Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, erhältlich nach solchen Verfahren, die Verwendung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern und Folien, Fasern oder Formkörper erhältlich aus den Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen gefunden.
30

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden in mindestens zwei Stufen mindestens zwei unterschiedliche Polymerisate polymerisiert. Bei dem in der ersten Stufe hergestellten Polymerisat handelt es sich um ein Propylenhomopolymerisat oder ein mindestens 85 Gew.-% Propylen enthaltendes Propylencopolymerisat aus Propylen und von Propylen verschiedenen C_2 - C_{10} -1-Alkenen. Unter der Bezeichnung von Propylen verschiedene C_2 - C_{10} -1-Alkene sollen dabei verzweigte oder bevorzugt lineare 1-Alkene mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen verstanden werden, insbesondere Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen sowie Gemische aus
35

diesen Monomeren. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen oder 1-Buten. Bevorzugte in der ersten Polymerisationsstufe hergestellte Propylenpolymerisate sind Propylenhomopolymerisate oder Propylencopolymerisate aus von 90 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere von 95 bis 98 Gew.-% Propylen und von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 5 Gew.-% Comonomeren. Besonders bevorzugte Propylencopolymerisate sind ausschließlich aus den Monomeren Propylen und Ethylen aufgebaut.

Bei den in der zweiten Stufe hinzupolymerisierten Ethylenpolymerisaten handelt es sich bevorzugt um Ethylencopolymerisate aus mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt von 95 bis 99,5 Gew.-% Ethylen und höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% Comonomeren. Comonomere können Propylen und optional weitere C₄-C₁₀-1-Alkene sein, wobei verzweigte oder bevorzugt lineare 1-Alkene mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen sowie Gemische aus diesen Monomeren. Besonders bevorzugte weitere C₄-C₁₀-1-Alkene sind 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Bevorzugt ist der Gehalt an Propylen in den in der zweiten Stufe polymerisierten Polyethylenen größer als der der weiteren C₄-C₁₀-1-Alkene und insbesondere sind die Ethylenpolymerisate ausschließlich aus den Monomeren Propylen und Ethylen aufgebaut. Der Anteil der in der zweiten Stufe polymerisierten Ethylenpolymerisate an der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung beträgt von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 30 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Polymerisation der entsprechenden Monomere üblicherweise mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Co-katalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonoverbindungen c) aufweisen. Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) der üblicherweise verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme werden als Titanverbindungen im allgemeinen die Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans eingesetzt, wobei auch Titanalkoxyhalogenverbindungen oder Mischungen verschiedener Titanverbindungen in Betracht kommen. Bevorzugt sind Titanverbindungen, die als Halogen Chlor enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind die Titanhalogenide, die neben Titan nur Halogen enthalten, und hierbei vor allem die Titanchloride und insbesondere Titan-tetrachlorid.

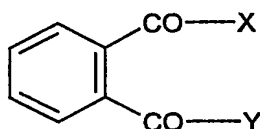
Die titanhaltige Feststoffkomponente a) enthält vorzugsweise mindestens eine halogenhaltige Magnesiumverbindung. Als Halogene werden hierbei Chlor, Brom, Jod oder Fluor verstanden, wobei Brom oder insbesondere Chlor bevorzugt sind. Die halogenhaltigen Magnesiumverbindungen werden entweder bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) direkt einge-

setzt oder bei deren Herstellung gebildet. Als Magnesiumverbindungen, die sich zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) eignen, kommen vor allem die Magnesiumhalogenide, insbesondere Magnesiumdichlorid oder Magnesiumdibromid, oder Magnesiumverbindungen, aus denen die Halogenide in üblicher Weise z.B. durch Umsetzung mit Halogenierungsmitteln erhalten werden können wie Magnesiumalkyle, Magnesiumaryle, Magnesiumalkoxy- oder Magnesiumaryloxyverbindungen oder Grignardverbindungen in Betracht. Bevorzugte Beispiele für halogenfreie Verbindungen des Magnesiums, die zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) geeignet sind, sind n-Butylethylmagnesium oder n-Butyloctylmagnesium. Bevorzugte Halogenierungsmittel sind Chlor oder Chlorwasserstoff. Es können jedoch auch die Titanhalogenide als Halogenierungsmittel dienen.

Darüber hinaus enthält die titanhaltige Feststoffkomponente a) zweckmäßigerweise Elektronendonoverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone oder phosphor- oder siliciumorganische Verbindungen.

Bevorzugt werden als Elektronendonoverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Carbonsäurederivate und insbesondere Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel (I)

20



(I)

verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chlor- oder Bromatom oder einen C₁-C₁₀-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff in Anhydridfunktion stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonoverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C₁-C₈-Alkoxyrest bedeuten. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Phthalsäureester sind Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat, Di-iso-butylphthalat, Di-n-pentylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Di-n-heptylphthalat, Di-n-octylphthalat oder Di-2-ethylhexylphthalat.

Weiter bevorzugte Elektronendonoverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren oder substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkanole verwendet, beispielsweise C₁-C₁₅-Alkanole oder C₅-C₇-Cycloalkanole, die ihrerseits eine oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylgruppen tragen können, ferner C₆-C₁₀-Phenole.

40

Es können auch Mischungen verschiedener Elektronendonoverbindungen verwendet werden.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden in der Regel pro Mol der Magnesiumverbindung von 0,05 bis 2,0 mol, bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mol, der Elektronendonoverbindungen eingesetzt.

Darüber hinaus kann die titanhaltige Feststoffkomponente a) anorganische Oxide als Träger enthalten. Es wird in der Regel ein feinteiliges anorganisches Oxid als Träger verwendet, welches einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 μm , bevorzugt von 20 bis 70 μm , aufweist.

Unter dem mittleren Teilchendurchmesser ist hierbei der volumenbezogene Mittelwert (Median-Wert) der durch Coulter-Counter-Analyse bestimmten Korngrößenverteilung zu verstehen.

Vorzugsweise sind die Körner des feinteiligen anorganischen Oxids aus Primärpartikeln zusammengesetzt, die einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 5 μm aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich um poröse, granuläre Oxidpartikel, welche im allgemeinen durch Mahlung aus einem Hydrogel des anorganischen Oxids erhalten werden. Es ist auch möglich, die Primärpartikeln vor ihrer Weiterverarbeitung zu sieben.

Bevorzugte anorganische Oxide können beispielsweise durch Sprühtrocknen des vermahlenden Hydrogels, welches hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt wird, erhalten werden. Solche feinteiligen anorganischen Oxide sind auch im Handel erhältlich.

Das feinteilige anorganische Oxid weist ferner üblicherweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g , bevorzugt von 1,0 bis 4,0 cm^3/g , und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 100 bis 500 m^2/g , auf, wobei hier die durch Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66133 und durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131 bestimmten Werte zu verstehen sind.

Als anorganische Oxide kommen vor allem die Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems in Betracht. Als besonders bevorzugtes Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat vor allem Siliciumoxid, insbesondere in Form eines Kieselgels, verwendet. Es können auch Mischoxide wie Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate eingesetzt werden.

Die als Träger eingesetzten anorganischen Oxide enthalten auf ihrer Oberfläche Wasser. Dieses Wasser ist zum Teil physikalisch durch Adsorption und zum Teil chemisch in Form von Hydroxylgruppen gebunden. Durch thermische oder chemische Behandlung kann der Wassergehalt des anorganischen Oxids reduziert oder ganz beseitigt werden, wobei in der Regel bei einer chemi-

schen Behandlung übliche Trocknungsmittel wie SiCl_4 , Chlorsilane oder Aluminiumalkyle zum Einsatz kommen. Der Wassergehalt geeigneter anorganischer Oxide beträgt von 0 bis 6 Gew.-%. Vorzugsweise wird ein anorganische Oxid in der Form, wie es im Handel erhältlich ist, ohne weitere Behandlung eingesetzt.

5

Die Magnesiumverbindung und das anorganische Oxid liegen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente a) bevorzugt in solchen Mengen vor, daß pro Mol des anorganischen Oxids von 0,1 bis 1,0 mol, insbesondere von 0,2 bis 0,5 mol der Verbindung des Magnesiums vorhanden sind.

10

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) kommen in der Regel ferner C_1 - bis C_8 -Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol oder 2-Ethylhexanol oder deren Mischungen zum Einsatz. Bevorzugt wird Ethanol verwendet.

15

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824 beschrieben. Bevorzugt wird das aus der DE-A 195 29 240 bekannte Verfahren angewandt.

20

Geeignete Aluminiumverbindungen b) als Cokatalysatoren sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Die Alkylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen in Betracht.

25

Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Methyl-diethylaluminium oder Mischungen daraus.

30

Neben der Aluminiumverbindung b) verwendet man in der Regel als weiteren Cokatalysator Elektronendonorenverbindungen c) wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen, wobei die Elektronendonorenverbindungen c) gleich oder verschieden von den zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) eingesetzten Elektronendonorenverbindungen sein können. Bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

35



(II)

wobei R^1 gleich oder verschieden ist und eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe oder eine C_6 - C_{18} -Aryl- C_1 - C_{10} -alkylgruppe bedeutet, R^2 gleich oder verschieden ist und eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe bezeichnet und n für die ganzen Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen R^1 eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe sowie R^2 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Diisopropyldimethoxysilan, Isobutylisopropyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Dicyclopentylmethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan Isopropyl-tert.-butyldimethoxysilan, Isobutyl-sek.-butyldimethoxysilan und Isopropyl-sek.-butyldimethoxysilan hervorzuheben.

Bevorzugt werden die Cokatalysatoren b) und c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung b) und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente a) von 10:1 bis 800:1, insbesondere von 20:1 bis 200:1 beträgt und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung b) und der Elektronendonoverbindung c) von 1:1 bis 250:1, insbesondere von 10:1 bis 80:1, beträgt.

Die titanhaltige Feststoffkomponente a) sowie die Cokatalysatoren, die Aluminiumverbindung b) und die in der Regel verwendete Elektronendonoverbindung c) bilden zusammen das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen in den Polymerisationsreaktor verwendet werden.

Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems mit organischen Liganden verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben. Für einen Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Metallocenkomplexe im Katalysatorsystem in der Regel geträgert vor. Als Träger werden häufig anorganische Oxide eingesetzt. Bevorzugt sind die oben beschriebenen anorganischen Oxide, die auch zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) verwendet werden.

Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Zirkonium oder Hafnium, wobei Zirkonium bevorzugt ist. Im allgemeinen ist das Zentralatom über eine π -Bindung an mindestens eine, in der Regel substituierte, Cyclopentadienylgruppe sowie an weitere Substituenten gebunden. Die weiteren Substituenten können Halogene, Wasserstoff oder organische Reste sein, wobei Fluor, Chlor, Brom, oder Jod oder eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe bevorzugt sind.

Bevorzugte Metallocene enthalten Zentralatome, die über zwei π -Bindungen an zwei substituierte Cyclopentadienylgruppen gebunden sind, wobei diejenigen besonders bevorzugt sind, in denen Substituenten der Cyclopentadienylgruppen an beide Cyclopentadienylgruppen gebunden sind. Insbesondere sind Komplexe bevorzugt, deren Cyclopentadienylgruppen zusätzlich durch cyclische Gruppen an zwei benachbarten C-Atomen substituiert sind.

5

Bevorzugte Metallocene sind auch solche, die nur eine Cyclopentadienylgruppe enthalten, die jedoch mit einem Rest substituiert ist, der auch an das Zentralatom gebunden ist.

10 Geeignete Metallocenverbindungen sind beispielsweise

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

15 zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid,

20 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid oder

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Die Metallocenverbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden erhältlich.

25

Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme als Cokatalysatoren metalloceniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele sind hierfür Tris(pentafluorphenyl)boran, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen und damit als Cokatalysatoren sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor.

30

35

Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der Metalle der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium oder Triisobutylaluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt mindestens zwei hintereinander geschaltete Polymerisationsstufen, d.h. in der Regel in der Form einer Reaktorkaskade. Es können die üblichen, für die Polymerisation von C_2 - C_{10} -1-Alkenen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden.

- 5 Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden. Es ist weiterhin möglich, daß eine oder mehrere Stufen des erfindungsgemäßen Verfahren in zwei oder mehreren Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise die Herstellung des zunächst polymerisierten Propylenhomo- oder -copolymerisats in einer Reaktorkaskade mit unterschiedlichen Mengen an Molmassenregler, um eine Verbreiterung der Molmassenverteilung dieser Komponente zu erreichen. Die Größe der Reaktoren ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann darüber hinaus noch weitere Stufen umfassen, in denen weitere Polyolefinpolymerisate hergestellt werden, die sich in ihrer Zusammensetzung von denen der ersten beiden Stufen unterscheiden. Die Reihenfolge der Stufen ist nicht wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren, d.h. die einzelnen Komponenten der Propylenpolymerisatzusammensetzungen können in beliebiger Reihenfolge hintereinander polymerisiert werden, bevorzugt wird jedoch zunächst in der als erste Stufe bezeichneten Polymerisationsstufe das Propylenhomopolymerisat oder Propylencopolymerisat hergestellt und anschließend in der als zweite Stufe bezeichneten Polymerisationsstufe das Ethylenpolymerisat hinzupolymerisiert.

- Bevorzugt sind Verfahren, bei denen die Polymerisation in der zweiten Stufe aus der Gasphase heraus stattfindet. Die zuvor stattfindende Polymerisation der Propylenhomo- oder -copolymerisate kann dabei sowohl in Masse, d.h. in flüssigem Propylen als Suspensionsmittel, oder ebenfalls aus der Gasphase heraus, erfolgen. Falls alle Polymerisationen aus der Gasphase heraus stattfinden, wird bevorzugt in einer Kaskade aus hintereinander geschalteten gerührten Gasphasenreaktoren gearbeitet, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird. Das Reaktionsbett besteht dabei im allgemeinen aus dem Polymerisat, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird. Falls die zunächst stattfindende Polymerisation der Propylenhomo- oder -copolymerisate in Masse erfolgt, wird bevorzugt in einer Kaskade aus einem oder mehreren Schlaufenreaktoren und einem oder mehreren Gasphasenwirbelschichtreaktoren gearbeitet. Die Herstellung kann auch in einem Multizonenreaktor erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Kaskade hintereinander geschalteter gerührter Gasphasenreaktoren verwendet, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird, wobei sich Reaktoren mit sogenannten frei tragenden Wendelrührern besonders gut eignen.

5

Die Herstellung der Propylenhomopolymerisate oder Propylencopolymerisate in der ersten Polymerisationsstufe erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel unter üblichen Reaktionsbedingungen bei einem Druck von 10 bis 50 bar, insbesondere von 15 bis 40 bar, einer Temperatur von 50 bis 100°C, insbesondere von 60 bis 90°C und bei einer mittleren Verweilzeit von

10

0,3 bis 5 Stunden, insbesondere von 0,8 bis 4 Stunden in Gegenwart eines polymerisationsaktiven Katalysatorsystems.

15

Das aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragene Polymerisat wird bevorzugt mit dem verwendeten Katalysatorsystem in einen Zwischenbehälter eingetragen. Als Zwischenbehälter finden die für die Polymerisation von C_2-C_{10} -1-Alkenen üblicherweise verwendeten Reaktoren oder Behälter Verwendung. Geeignete Zwischenbehälter sind beispielsweise zylindrische Gefäße, Rührbehälter oder aber Zyklone. Im Zwischenbehälter wird das aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragene Polymerisat zunächst 0,01 bis 5 Minuten lang, insbesondere 0,2 bis 4 Minuten lang auf weniger als 5 bar, vorzugsweise auf weniger als 3,5 bar entspannt. Während dieser Zeit kann man dem Propylenhomo- oder -copolymerisat pro kg des Polymerisat auch 0,001 g bis 10 g, insbesondere 0,001 g bis 1,0 g eines C_1-C_8 -Alkanols zur besseren Regelung des weiteren Polymerisationsverhaltens hinzufügen. Hierfür eignet sich insbesondere Isopropanol, aber auch Ethanol oder Glykol. Die Temperatur des Zwischenbehälters liegt dabei üblicherweise bei von 10 bis 80°C, insbesondere von 20 bis 70°C. Anschließend wird durch Aufpressen eines Gasgemisches, das sich in seiner Zusammensetzung von der Zusammensetzung des Gasgemisches der ersten Polymerisationsstufe unterscheidet, den Druck im Zwischenbehälter um von 5 bis 60 bar, insbesondere um von 10 bis 50 bar, wieder erhöht. Bevorzugt setzt man zur Erhöhung des Drucks im Zwischenbehälter ein Gasgemisch ein, das die Zusammensetzung des Gasgemisches der zweiten Polymerisationsstufe hat.

20

25

30

Im Zwischenbehälter kann das Reaktionsgemisch auch mit üblichen Antistatika, beispielsweise Polyglykolether von Fettalkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen, Alkylsulfaten und Alkylphosphaten sowie quartären Ammoniumverbindungen umgesetzt werden.

35

Danach wird das den Katalysator enthaltene Polymerisat aus dem Zwischenbehälter ausgetragen und in die zweite Polymerisationsstufe eingebracht. In der zweiten Polymerisationsstufe wird dann das mindestens 90 Gew.-% Ethylen enthaltende Ethylenpolymerisat bei einem Druck von 10 bis 50 bar, insbesondere von 10 bis 40 bar, einer Temperatur von 50 bis 100°C, insbesondere von 60

bis 90°C und einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere von 0,8 bis 4 Stunden hinzupolymerisiert.

5 In der zweiten Polymerisationsstufe kann man pro kg Propylencopolymerisat 0,001 g bis 10 g, insbesondere 0,005 g bis 0,5 g eines C₁-C₈-Alkanols, bevorzugt Isopropanol, Glykol oder Ethanol, hinzufügen. Diese Zugabe kann anstelle der Zugabe im Zwischenbehälter oder zusätzlich zu der Zugabe im Zwischenbehälter erfolgen.

10 Der Anteil des in der zweiten Polymerisationsstufe hergestellten mindestens 90 Gew.-% Ethylen enthaltenden Polyethylens an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung beträgt von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 12 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%.

15 Die Molmassen der im erfindungsgemäßen mindestens zweistufigen Verfahren hergestellten Polymerisate können durch in der Polymerisationstechnik übliche Regler, beispielsweise durch Wasserstoff, kontrolliert und eingestellt werden. Neben Reglern können auch sogenannte Regulatoren, d.h. Verbindungen, die die Katalysatoraktivität beeinflussen, eingesetzt werden. Weiterhin können Antistatika außer in den Zwischenbehälter auch in die Polymerisationsreaktoren eindo-

20 Die Schmelze-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg, der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen liegt im Bereich von 2 bis 50 g/10 min, bevorzugt von 3 bis 30 g/10 min. Dabei kann die Schmelze-Fließrate des in der ersten Polymerisationsstufe erhaltenen Polymerisats zwischen 5 und 150 g/10 min liegen, wobei in der zweiten Polymerisationsstufe unabhängig ein MFR im Bereich von 2 bis 50 g/10 min eingestellt werden kann.

25 In den erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen liegt das Verhältnis der Molmasse M_w des in der zweiten Polymerisationsstufe hergestellten Polyethylens zu der Molmasse M_w des in der ersten Polymerisationsstufe polymerisierten Propylenhomopolymerisats oder Propylencopolymerisats im Bereich von 1,1 bis 7 und vorzugsweise von 1,4 bis 5.

30 Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich wirtschaftlich herstellen lassen und eine gute Kombination von Tieftemperaturzähigkeit und Steifigkeit aufweisen. Weiterhin haben sie gute thermomechanische Eigenschaften wie eine hohe Wärmeformbeständigkeit oder eine hohe Erweichungstemperatur sowie eine ge-
35 ringe Neigung zu Weißbruch. Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, bei denen das in der ersten Polymerisationsstufe hergestellte Polymerisat ein Propylencopolymerisat ist, sind zusätzlich durch eine hohe Transparenz gekennzeichnet.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, insbesondere wenn das in der ersten Polymerisationsstufe hergestellte Polymerisat ein Propylen-Copolymerisat ist, in ihren Eigenschaften weiter verbessert werden können, wenn ihnen ein Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat mit einer niedrigeren Kristallinität als das in der zweiten Stufe polymerisierte Ethylenpolymerisat hinzugefügt wird. Dies kann dadurch erfolgen, daß man das Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat in einer weiteren Stufe im Anschluß an die zweite Polymerisationsstufe der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hinzupolymerisiert. Es kann jedoch auch in einem weiteren Verfahrensschritt ein zuvor separat hergestelltes Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in einer üblichen Mischapparatur wie einem Extruder, beispielsweise einem Zweischneckenextruder oder einem Knetter, hinzugemischt werden.

Geeignete Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisate, die einer niedrigeren Kristallinität als das in der zweiten Stufe polymerisierte Ethylenpolymerisat aufweisen, sind beispielsweise Copolymere des Ethylens, die aus von 50 bis 97 Mol-% Ethylen und aus von 3 bis 50 Mol-% von Ethylen unterschiedlichen C_3 - C_{10} -1-Alkenen aufgebaut sind. Bevorzugte Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisate mit einer niedrigeren Kristallinität als das in der zweiten Stufe polymerisierte Ethylenpolymerisat sind beispielsweise Ethylen-Copolymerisate, die eine Dichte kleiner oder gleich $0,91 \text{ g/cm}^3$ aufweisen. Die mittlere Molmasse M_w der Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisate beträgt bevorzugt von 20 000 bis 250 000 g/mol und besonders bevorzugt von 100 000 bis 200 000 g/mol.

Durch die Zugabe der Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisate wird generell die Schlagzähigkeit der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen verbessert. Die Steifigkeit, für die üblicherweise bei einer Zunahme der Zähigkeit Einbußen in Kauf genommen werden müssen, reagiert je nach Art der Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisate unterschiedlich. Auch die Veränderungen der übrigen Eigenschaften sind von der Art der Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisate abhängig. Bei Verwendung von Ethylen-Propylen-Copolymeren zeichnen sich die resultierenden Mischungen insbesondere durch eine gute Schlagzähigkeit und eine gute Transparenz aus. Der Einsatz von Ethylen-1-Octen-Copolymeren führt zu Mischungen, die insbesondere eine gute Schlagzähigkeit und eine gute Steifigkeit aufweisen. Mischungen, in denen Ethylen-1-Hexen-Copolymere zugesetzt werden, zeichnen sich vor allem durch eine gute Schlagzähigkeit und eine gute Kerbschlagzähigkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen eignen sich vor allem zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Beispiele

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele A bis C

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 sowie den Vergleichsbeispielen A bis C wurde ein Ziegler-Natta-Katalysatorsystem eingesetzt, das eine nach folgendem Verfahren hergestellte titanhaltige Feststoffkomponente enthielt.

- 5 In einer ersten Stufe wurde ein feinteiliges Kieselgel, das einen mittleren Teilchendurchmesser von 30 μm , ein Porenvolumen von 1,5 cm^3/g und eine spezifische Oberfläche von 260 m^2/g aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol SiO_2 0,3 mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Das feinteilige Kieselgel war zusätzlich durch eine mittlere Teilchengröße der Primärpartikel von 3 - 5 μm und durch Hohlräume und Kanäle mit einem Durchmesser von 3 - 5 μm charakterisiert, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel bei etwa 15 % lag. Die Lösung wurde 45 Minuten bei 95°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit 7,2 mol Titan-tetrachlorid und 0,5 mol Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.
- 10
- 20 Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titan-tetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titan-tetrachlorid aufwies.
- 25 Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt
- 3,5 Gew.-% Ti
7,4 Gew.-% Mg
28,2 Gew.-% Cl.
- 30 Neben der titanhaltigen Feststoffkomponente wurden als Cokatalysatoren Triethylaluminium und Dimethoxyisobutylisopropylsilan verwendet analog der Lehre der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824.
- 35 Das Verfahren wurde in den Beispielen 1 bis 3 in zwei hintereinander geschalteten Rührautoklaven, ausgestattet mit einem freitragenden Wendelrührer, mit einem Nutzvolumen von je 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Propylenpolymerisat.

In dem ersten Polymerisationsreaktor wurde das Propylen gasförmig eingeleitet und bei einer mittleren Verweilzeit, bei einem Druck und einer Temperatur gemäß Tabelle 1 polymerisiert. Dabei wurde die Dosierung der beschriebenen Feststoffkomponente so bemessen, daß der Übertrag aus dem ersten in den zweiten Polymerisationsreaktor im Zeitmittel den in Tabelle 1 wiedergegebenen Werten entspricht. Die Dosierung dieser Komponente erfolgte mit dem zur Druckregelung zugesetzten Frischpropylen. Weiterhin wurde in Beispiel 3 noch Ethylen zugegeben. Ebenfalls in den Reaktor zudosiert wurden Triethylaluminium (in Form einer 1 molaren Heptanlösung) in einer Menge von 60 bis maximal 90 ml/h und Isobutylisopropyldimethoxysilan (in Form einer 0,125 molaren Heptanlösung) in einer Menge von 70 bis maximal 120 ml/h als weitere Katalysatorbestandteile. Zur Regelung der Schmelze-Fließrate (MFR 230°C/2,16 kg nach ISO 1133) wurde Wasserstoff hinzu dosiert. Die Konzentrationen an Wasserstoff und Ethylen im Reaktionsgas wurden gaschromatographisch kontrolliert.

Durch kurzzeitiges Entspannen des Reaktors über ein Tauchrohr wurde sukzessive Polymerpulver aus dem Reaktor entfernt. Das im ersten Reaktor gebildete Propylenhomo- oder -copolymerisat wurde dadurch diskontinuierlich mit dem Katalysator in einen Zwischenbehälter eingetragen und dort mit Isopropanol (in Form einer 0,5 molaren Heptanlösung) umgesetzt. Die zudosierte Menge an Isopropanol wurde dabei so bemessen, daß das Gewichtsverhältnis zwischen dem im ersten Reaktor erhaltenen Propylenhomo- oder -copolymerisat und dem im zweiten Reaktor hergestellten Ethylenpolymerisat die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Werte erreicht. Im Zwischenbehälter wurde der Druck jeweils auf 1 bar gesenkt und dabei 30 Sekunden lang gehalten und anschließend durch Aufpressen eines Gasgemisches, das der Zusammensetzung im zweiten Reaktor entsprach, auf 30 bar angehoben.

Das Polymerisatpulver wurde danach diskontinuierlich aus dem Zwischenbehälter in den zweiten Reaktor eingetragen. Dort wurde ihm bei einem Gesamtdruck, einer Temperatur und einer mittleren Verweilzeit entsprechend Tabelle 1 ein Gemisch aus Ethylen und Propylen hinzupolymerisiert. Der jeweilige Anteil an Ethylen im Reaktionsgas kann Tabelle 1 entnommen werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem im ersten Reaktor und dem im zweiten Reaktor gebildeten Polymerisat wurde mit Hilfe des zugesetzten Isopropanols kontrolliert und ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Der Anteil des im zweiten Reaktor gebildeten Ethylenpolymerisats ergibt sich aus der Differenz von Übertrags- und Austragsmenge nach der Beziehung (Ausstoß 2. Reaktor – Ausstoß 1. Reaktor)/Ausstoß 2. Reaktor.

Die Polymerisation der Vergleichsbeispiele A bis C erfolgte analog der Polymerisation der Beispiele 1 bis 3 mit dem gleichen Ziegler-Natta-Katalysatorsystem. Das im ersten Reaktor gebildete Propylenhomo- oder -copolymerisat wurde jedoch mit dem Katalysator direkt vom ersten in den zweiten Reaktor eingetragen. Dort erfolgte auch die Zugabe von Isopropanol (in Form einer 0,5

molaren Heptanlösung) zur Regelung der Menge des im zweiten Reaktor gebildeten Ethylen-Propylen-Copolymerisats.

- Die Polymerisationsbedingungen der Beispiele 1 bis 3 und der Vergleichsbeispiele A bis C sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Weiterhin sind in Tabelle 1 auch die Ergebnisse einiger analytischer Untersuchungen der in den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Polymerisate wiedergegeben.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergl.- beispiel A	Beispiel 2	Vergl.- beispiel B	Beispiel 3	Vergl.- beispiel C
Reaktor I						
Druck (I) [bar]	32	32	32	32	20	20
Temperatur (I) [°C]	80	80	80	80	70	70
Wasserstoff (I) [Vol.-%]	6,8	7,3	2,2	1,8	1,5	1,4
Ethylen (I) [Vol.-%]					1,2	2,0
Menge Isobutylisopropyl- dimethoxysilan (0,125 M) [ml/h]	103	104	103	100	69	71
Menge Triethylaluminium (1 M) [ml/h]	90	90	90	91	60	60
Verweilzeit (I) [h]	1,5	1,5	1,5	1,5	2,3	2,3
MFR (I) [g/10min]	120	150	20	13	9	9
Übertrag [kg/h]	30	30	30	30	20	20
Reaktor II						
Druck (II) [bar]	20	15	20	15	20	23
Temperatur (II) [°C]	70	70	70	70	70	70
Wasserstoff [Vol.-%]	15,5	1,7	14,2	1,1	1,5	1,2
Ethylen [Vol.-%]	61,0	30	61,3	30	95,6	30
Verweilzeit [h]	1,2	1,4	1,1	1,4	1,8	2,2
Ausstoß [kg/h]	37,5	33	40	35	25	25
Gew.-Verhältnis PP(I):PE(II)	4:1	10:1	3:1	6:1	4:1	4:1
MFR (II) [g/10min]	28	30	6	6	4	3
Anteil PE(II) (CRYSTAF) [Gew.-%]	24		29		20	
M _w PP(I) [g/mol]	207 000		238 000		273 000	
M _w PE(II) [g/mol]	349 000		428 000		1233 000	

*) NI/h: Normliter pro Stunde

- Das bei der Polymerisation der Beispiele und Vergleichsbeispiele erhaltene Polymerpulver wurde bei der Granulierung mit einer Standard-Additivmischung ausgerüstet. Die Granulierung erfolgte mit einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer bei 220°C Masstemperatur mit einer Verweilszeit von etwa 3 min und einer Schnecke mit dem Verhältnis Länge/Durchmesser von 9:1. Die erhaltenen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthielten
- 5 0,05 Gew.-% Irganox 1010 (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,05 Gew.-% Irgafos 168, (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,1 Gew.-% Calciumstearat und 0,24 Gew.-% Millad 3988 (Bis-3,4-dimethylbenzylidensorbitol, Fa. Milliken Chemical).
- 10 Die Eigenschaften der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Beispiel 1	Vergl.- beispiel A	Beispiel 2	Vergl.- beispiel B	Beispiel 3	Vergl.- beispiel C
15 MFR (230°C/2,16 kg) [g/10 min]/ ISO 1133	28	30	6	6	3	3
20 Zug-E-Modul [MPa]/ISO 527	1740	1640	1625	1282	1390	866
Streckspannung [MPa]/ISO 527	33	27	32	27	34	21
Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	83	72	NB	NB	NB	NB
25 Charpy-Schlagzähigkeit (0°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	55	36	190	158	147	135
Charpy-Schlagzähigkeit (-20°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	44	31	130	107	63	68
Wärmeformbeständigkeit HDT B [°C]/ISO 75-2 Verf. B	109	99	96	70	83	64
30 Erweichungstemperatur Vicat B [°C]/ISO 306 VST/B50	94	83	92	70	81	58
Weißbruch (23°C) [mm]/ Kalottenmethode	9,2	14,8	7,9	14,3	0	6,7
Weißbruch (60°C) [mm]/ Kalottenmethode	9,5	13,4	8,4	13,4	0	7,1
35 Haze (1 mm) [%]/ ASTM D 1003					39	38

NB: ohne Bruch

Der Vergleich der Beispiele mit den Vergleichsbeispielen zeigt, daß die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisate bei gleicher Fließfähigkeit und annähernd gleicher oder etwas besserer Zähigkeit eine deutlich höhere Steifigkeit bei gleichzeitig besserer Wärmeformbeständigkeit und besserem Weißbruchverhalten zeigen.

5

Beispiele 4 bis 6

Das bei der Polymerisation in Beispiel 3 erhaltene Polymerpulver wurde bei der Granulierung nicht nur mit einer Standard-Additivmischung ausgerüstet, sondern es wurde jeweils zusätzlich ein Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat zugegeben. Die Granulierung erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei den Beispielen 1 bis 3. Die erhaltene Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthielten 0,05 Gew.-% Irganox 1010 (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,05 Gew.-% Irgafos 168, (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,1 Gew.-% Calciumstearat und 0,24 Gew.-% Millad 3988 (Bis-3,4-dimethylbenzylidensorbitol, Fa. Milliken Chemical) sowie jeweils 10 Gew.-% des jeweiligen Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisats.

15

Beispiel 4

Als Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat wurde ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einer Mooney Viskosität (125°C) von 33, einer mittleren Molmasse M_w von 172 000 g/mol, einem Verhältnis M_w/M_n von 2 und einem Ethylenanteil von 69 Mol-% eingesetzt.

20

Beispiel 5

Als Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat wurde ein Ethylen-1-Hexen-Copolymer mit einer Dichte von 0,906 g/cm³, einem MFR (190°C/21,6 kg) von 22 g/10 min, einer mittleren Molmasse M_w von 114 000 g/mol, einem Verhältnis M_w/M_n von 2,4 und einem 1-Hexen-Anteil von 3 Mol-% eingesetzt.

25

Beispiel 6

30

Als Ethylen- C_3 - C_{10} -1-Alken-Copolymerisat wurde ein Ethylen-1-Octen-Copolymer mit einer Dichte von 0,870 g/cm³, einem MFR (190°C/2,16 kg) von 1 g/10 min, einer mittleren Molmasse M_w von 152 000 g/mol, einem Verhältnis M_w/M_n von 2,2 und einem 1-Octen-Anteil von 24 Mol-% eingesetzt.

35

Die Eigenschaften der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen der Beispiele 4 bis 6 sind zusammen mit den Eigenschaften der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung des Beispiels 3 in Tabelle 3 zusammengestellt.

40

Tabelle 3

	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
5 MFR (230°C/2,16 kg) [g/10 min]/ ISO 1133	3	2	2	2
Zug-E-Modul [MPa]/ISO 527	1390	1068	1084	1140
Streckspannung [MPa]/ISO 527	34	26	26	27
Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	NB	NB	NB	NB
10 Charpy-Schlagzähigkeit (0°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	147	NB	NB	NB
Charpy-Schlagzähigkeit (-20°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	63	101	161	107
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA	10,7	9,5	13,7	7,7
15 Haze (1 mm) [%]/ ASTM D 1003	39	45	69	62

Beim Vergleich der Beispiele 4 bis 6 mit Beispiel 3 sieht man, daß sich durch die Zugabe der Ethylen-C₃-C₁₀-1-Alken-Copolymerisate die Schlagzähigkeit der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen erhöht, ohne daß die anderen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden. Beispiel 4 zeichnet sich durch eine nur leicht verschlechterte Transparenz gegenüber Beispiel 3 aus, während in Beispiel 6 die Steifigkeit weniger zurückgeht. Beispiel 5 zeigt eine deutliche Anhebung der Schlagzähigkeit und insbesondere der Kerbschlagzähigkeit.

25 Analytik

Die Herstellung der für die anwendungstechnischen Prüfungen erforderlichen Prüfkörper und deren Prüfung erfolgte entsprechend den in der Tabelle 3 angegebenen Normen.

30

Der Anteil des im zweiten Reaktor gebildeten Ethylenpolymerisats wurde außer über die Massenbilanz auch analytisch über CRYSTAF (Crystallization Analysis Fractionation) gemäß B. Monrabal, J. Appl. Polym. Sci. 52 (1994), 491 - 499 bestimmt. Hierbei erfolgt die Trennung mittels Fällung durch Kristallisation aus einer Polymer-Lösung mit abnehmender Temperatur. Die gefällten Anteile werden quasikontinuierlich, d.h. schrittweise jeweils nach einer Abkühlung um 3 - 5°C, abgetrennt und der Polymergehalt der Restlösung detektiert. Es wurde mit 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel und Polymer-Lösungen einer Konzentration von 0,03 Gew.-% gearbeitet. Die Abkühlung erfolgte im Temperaturbereich von 95 bis 30°C mit einer Geschwindigkeit von 0,1 K/min. Es kam ein IR-Detektor bei 2875 cm⁻¹ zum Einsatz.

40

Zur Ermittlung analytischer Daten an Produktfraktionen wurden die hergestellten Polymerisate bzw. Polymere präparativ mittels fraktionierter Kristallisation durch sequentielles Abkühlen einer Xylol-Lösung isoliert. Hierzu wurde aus der kontinuierlichen CRYSTAF die Temperatur ermittelt, bei der die Fraktionen bestmöglich getrennt sind (Minimum in der differentiell aufgetragenen Kurve des gelösten Anteils des Polymers gegen die Temperatur). Dann wurde die Polymerprobe durch Erwärmen in Xylol gelöst, die Lösung bis zu dieser Temperatur abgekühlt, die ausgefallene Fraktion abgetrennt und anschließend die verbleibende Lösung auf 20°C abgekühlt und wiederum die ausgefallene Fraktion abgetrennt. Es wurde eine vorwiegend aus Ethylenpolymerisat und eine vorwiegend aus Propylenhomo- bzw. -copolymerisat bestehende Fraktion erhalten.

Die Bestimmung der mittleren Molmassen M_w sowie der Molmassenverteilung M_w/M_n erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters verwendet wurde. Die Auswertung der Daten wurde mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim durchgeführt. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10^7 g/mol.

Die Wärmeformbeständigkeit HDT B wurde nach ISO 75-2 Verf. B mit spritzgegossenen Probekörpern der Abmessung 120 x 10 x 4 mm durchgeführt.

Der E-Modul und die Streckspannung wurden nach ISO 527-2:1993 gemessen. Der Probekörper, vom Typ 1, mit einer Gesamtlänge von 150 mm und einer Parallelstrecke von 80 mm wurde bei einer Massetemperatur von 250 °C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30 °C spritzgegossen. Zur Nachkristallisation wurde der Prüfkörper 7 Tage unter Normklimaverhältnissen 23°C/50 % Luftfeuchte gelagert. Zur Prüfung wurde die Prüfanlage der Firma Zwick-Roell der Type Z022 eingesetzt. Das Wegmeßsystem bei der Bestimmung des E-Modul arbeitete mit einer Auflösung von 1 µm. Die Prüfgeschwindigkeit bei der Bestimmung des E-Modul betrug 1 mm/min, ansonsten 50 mm/min. Die Dehngrenze der Bestimmung des E-Modul lag im Bereich von 0,05 - 0,25 %.

Die Beurteilung des Weißbruchverhaltens erfolgte nach der Kalottenmethode. Bei der Kalottenmethode wurde der Weißbruch mit Hilfe einer Fallbolzenapparatur nach DIN 53443 Teil 1 ermittelt, wobei ein Fallbolzen mit einer Masse von 250 g, einem Stoßkörper von 5 mm Durchmesser und einem Kalottenradius von 25 mm verwendet wurde. Die Fallhöhe betrug 50 cm. Als Probekörper wurde eine spritzgegossene Rundscheibe mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Der Probekörper wurde bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30°C spritzgegossen. Die Prüfungen erfolgten bei Temperaturen von 23 und 60°C, wobei der Probekörper nur jeweils einem Stoßversuch unterworfen wurde. Dabei wurde zunächst der Probekörper auf einen Auflagering gelegt, ohne dass

- dieser eingespannt wurde, und anschließend wurde der Fallbolzen ausgelöst. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 5 Probekörper geprüft. Der Durchmesser der sichtbaren Weißbruchmarkierung ist in mm angegeben und wurde dadurch ermittelt, dass man diesen auf der dem Stoß abgewandten Seite der Rundscheibe in Fließrichtung und senkrecht dazu maß und aus beiden
- 5 Werten den Mittelwert bestimmte.

- Die Bestimmung der Haze-Werte erfolgte gemäß der Norm ASTM D 1003. Die Werte wurden an Proben, die 2400 ppm Millad 3988 enthielten, bestimmt. Die Probekörper waren spritzgegossene Plättchen der Kantenlänge 6 x 6 cm und der Dicke 1 mm. Der Probekörper wurde bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30°C spritzgegossen.
- 10 Nach einer Lagerungsdauer von 7 Tagen bei Raumtemperatur zur Nachkristallisation wurden die Probekörper in die Klemmvorrichtung vor der Eintrittsöffnung eines Hazegard System XL 211 von Pacific Scientific eingespannt und anschließend die Messung durchgeführt. Die Prüfung erfolgte bei Temperaturen von 23°C, wobei jeder Probekörper einmal mittig untersucht wurde. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 5 Probekörper geprüft.
- 15

20

25

30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei man zunächst
5
in einer ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein mindestens 85 Gew.-% Propylen enthaltendes Propylencopolymerisat aus Propylen und von Propylen verschiedenen C_2 - C_{10} -1-Alkenen polymerisiert und dann
10
in einer zweiten Stufe ein mindestens 90 Gew.-% Ethylen enthaltendes Ethylenpolymerisat, bei dessen Herstellung als Comonomere Propylen sowie weitere C_4 - C_{10} -1-Alkenen zum Einsatz kommen können, hinzupolymerisiert,
15
wobei der Anteil des Ethylenpolymerisats an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung von 10 bis 50 Gew.-% beträgt und die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine Schmelze-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg, von 2 bis 50 g/10 min aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das in der ersten Stufe hergestellte Propylenhomopolymerisat oder Propylencopolymerisat eine Schmelze-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg, von 5 bis 150 g/10 min aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei bei der Polymerisation des in der ersten Stufe hergestellten Propylenhomopolymerisats und bei der Polymerisation des in der zweiten Stufe hergestellten Ethylenpolymerisats ausschließlich die Monomere Propylen und Ethylen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Polymerisation der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in beiden Stufen aus der Gasphase heraus stattfindet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man die Polymerisation in der ersten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 10 bis 50 bar und einer Temperatur von 50 bis 100°C in Gegenwart eines polymerisationsaktiven Katalysatorsystems durchführt, das in der ersten Polymerisationsstufe erhaltene Polymerisat mit dem Katalysator in einen Zwischenbehälter einträgt, dort zunächst 0,01 bis 5 Minuten lang auf weniger als 5 bar entspannt und anschließend durch Aufpressen eines Gasgemisches, das sich in seiner Zusammensetzung von der Zusammensetzung des Gasgemisches der ersten Polymerisationsstufe unterscheidet, den Druck im Zwischenbehälter um 5 bis 60 bar wieder erhöht und daraufhin das Polymeri-

sat mit dem Katalysator in die zweite Polymerisationsstufe überführt und dort bei einem Druck von 10 bis 50 bar und einer Temperatur von 50 bis 100°C weiter polymerisiert.

- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei bei der Herstellung des in der zweiten Stufe polymerisierten Ethylenpolymerisats kein Propylen in den oder die Reaktoren dieser Polymerisationsstufe oder in den gegebenenfalls verwendeten Zwischenbehälter dosiert wird.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man im Anschluß an die zweite Polymerisationsstufe in einer weiteren Stufe ein Ethylen-C₃-C₁₀-1-Alken-Copolymerisat mit einer niedrigeren Kristallinität als das in der zweiten Stufe polymerisierte Ethylenpolymerisat hinzupolymerisiert.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, wobei man zunächst nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6 eine Propylenpolymerisat-Zusammensetzung herstellt und im Anschluß daran in einem weiteren Verfahrensschritt ein Ethylen-C₃-C₁₀-1-Alken-Copolymerisat mit einer niedrigeren Kristallinität als das in der zweiten Stufe polymerisierte Ethylenpolymerisat hinzumischt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei das in einer ersten Stufe hergestellte Polymerisat ein Propylencopolymerisat ist.
10. Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9.
- 25 11. Verwendung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen nach Anspruch 10 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.
- 30 12. Folien, Fasern oder Formkörpern erhältlich aus den Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen nach Anspruch 10.

Mindestens zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei man zunächst

10

in einer ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein mindestens 85 Gew.-% Propylen enthaltendes Propylenpolymerisat aus Propylen und von Propylen verschiedenen C₂-C₁₀-1-Alkenen polymerisiert und dann

15

in einer zweiten Stufe ein mindestens 90 Gew.-% Ethylen enthaltendes Ethylenpolymerisat, bei dessen Herstellung als Comonomere Propylen sowie weitere C₄-C₁₀-1-Alkenen zum Einsatz kommen können, hinzupolymerisiert,

20

wobei der Anteil des Ethylenpolymerisats an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung von 10 bis 50 Gew.-% beträgt und die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine Schmelze-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg, von 2 bis 50 g/10 min aufweist,

25

Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen erhältlich nach solchen Verfahren, die Verwendung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern und Folien, Fasern oder Formkörper erhältlich aus den Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen.

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.